

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-217452

(43)Date of publication of application : 27.08.1996

(51)Int.Cl.

C01G 45/00

C01G 49/00

C01G 51/00

C01G 53/00

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/36

H01M 10/40

(21)Application number : 07-047924

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 14.02.1995

(72)Inventor : OKADA MASAKI
YOSHIDA SETSUO

(54) NEEDLE MANGANESE COMPLEX OXIDE, PRODUCTION AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new complex oxide by firing a mixture of manganese dioxide of γ -type crystalline structure with a Li compound and at least one of metallic materials selected from Ni, Co, Fe and Cr.

CONSTITUTION: Manganese dioxide of γ -type crystalline structure having a BET specific surface area of 150-500m², a lithium compound and at least one of metallic material selected from Ni, Co, Fe and Cr are mixed. This mixture is subjected to the first heat treatment at a temperature lower than 500° C in the air and/or oxygen for 10 or more hours, then to the second heat treatment at 500-850° C for 10 or more hours to give a manganese complex oxide of the formula: LiM_xMn_{2-x}O₄ (M is Ni, Co, Fe, Cr; 0.0<x≤0.5) having a spinel type crystalline structure, particles sizes of 10 or less μ m, a lattice constant of less than 8.24Å; and a BET specific surface area of 1 or more m²/g. This composite oxide is used as a positive electrode active substance, while Li or Li alloy is used as a negative electrode active substance to easily and inexpensively give a Mn-Li secondary cell using a non-aqueous electrolyte.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Consist of a particle with a particle diameter of 10 micrometers or less, and a BET specific surface area above $1\text{-m}^2/\text{g}$, A manganese multiple oxide by which a crystal structure is a spinel type and is expressed with chemical formula $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (the inside M of a formula is at least one or more kinds chosen from nickel, Co, Fe, and Cr, and is $0.0 < x \leq 0.5$).

[Claim 2] The manganese multiple oxide according to claim 1 whose grating constant is less than 8.24 Å.

[Claim 3] That a BET specific surface area calcinates a mixture of manganese dioxide and a lithium compound which have gamma type crystal structure of $150\text{m}^2/\text{g}$ to $500\text{-m}^2/\text{g}$, and at least one or more kinds of metallic materials chosen from nickel, Co, Fe, and Cr. A manufacturing method of a manganese multiple oxide of claim 1 by which it is characterized.

[Claim 4] A manufacturing method of a manganese multiple oxide of claim 4, wherein a lithium compound is a lithium nitrate.

[Claim 5] A manufacturing method of a manganese multiple oxide of claim 4, wherein metallic materials of nickel, Co, Fe, and Cr are those nitrates.

[Claim 6] A manufacturing method of a manganese multiple oxide of claim 4 performing 2nd heat treatment in calcination in a manufacturing method of a manganese multiple oxide of claim 3 at not less than 500 °C or less after performing 1st heat treatment at temperature of 500 °C or less.

[Claim 7] A lithium secondary battery using for negative electrode active material a compound which can occlusion emit lithium, a lithium alloy, or lithium, using nonaqueous electrolyte for an electrolyte, and using a manganese multiple oxide of claim 1 for positive active material.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to a new manganese multiple oxide, a manufacturing method for the same, and its use, it consists of a particle with a particle diameter of 10 micrometers or less in detail, a BET specific surface area is more than $1\text{-m}^2/\text{g}$, and a crystal structure is a spinel type.

Chemical formula $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (the inside M of a formula is at least one or more kinds chosen from nickel, Co, Fe, and Cr, and is $0.0 < x \leq 0.5$) The manganese multiple oxide expressed, It is related with the lithium secondary battery which uses that manufacturing method and this manganese multiple oxide for positive active material.

[0002]Since a manganese multiple oxide is cheap, and abundant in manganese of a raw material also in resources and also easy to compound, it is a material which attracts attention most in the positive-active-material material for lithium secondary batteries.

[0003]Since the lithium secondary battery can constitute the cell of high energy density theoretically, the research and development which aimed at highly efficient-ization also including what was already put in practical use partly as a new style rechargeable battery which bears the next generation are furthered actively.

[0004]

[Description of the Prior Art]Small size and the development of a lithium secondary battery whose energy density it is lightweight and is high are strongly demanded with the spread of a personal youth's cordless apparatus.

[0005]These days, development of the lithium ion type rechargeable battery using the compound which can occlusion emit lithium ions, such as a carbonaceous material and a metallic oxide, is positively furthered for the purpose of safety reservation, without using a lithium metal and a lithium alloy for a negative electrode.

[0006]For this reason, it is necessary for positive active material to use the compound containing lithium.

[0007]Now, the LiMO_2 type oxide (M is a transition metal here) whose basic skeleton has the layer structure which lithium and a transition metal arranged regularly with halite structure as a compound containing lithium attracts attention. Also in it, research and development are actively furthered including utilization in part from a lithium cobalt oxide (it is written as LiCoO_2 below) and a lithium nickel oxide (it is written as LiNiO_2 below) showing 4V class cell voltage.

[0008]However, about LiCoO_2 , the problem that composition is difficult is already pointed out about that a cobalt material is expensive and LiNiO_2 .

[0009]As a material in which 4V class cell voltage is shown in addition to the two above-mentioned materials, it is a lithium manganese spinel (it is written as LiMn_2O_4 below) of spinel type structure. It is known.

[0010]Since composition is easy, and moreover abundant in manganese raw materials also in

resources and cheap, LiMn_2O_4 is expected as a material which replaces LiCoO_2 and LiNiO_2 .

[0011] LiMn_2O_4 is Spinel structure and is a compound of the normal spinel type with which lithium occupied the spinel 8a site, manganese occupied a 16d site, and oxygen occupied 32e site.

[0012]In other words, it has the structure in which lithium occupied one eighth of the tetrahedral sites of cubic-closest-packing oxygen, and manganese occupied one half of octahedral sites.

[0013]the case where this LiMn_2O_4 is used for the positive active material of a lithium secondary battery -- about -- about [the field which functions on the voltage of 4V, and] -- it is shown clearly that there is a field which operates on the voltage of 3V (small ** et al., the collection of the 29th cell debate lecture gists, P 135-1988 years).

[0014]In the field which functions on the voltage of about 4 v, the lithium ion in the crystalline lattice of LiMn_2O_4 . It moves via 16c site of an empty oxygen octahedral site at the lithium

occupancy site in a crystal structure, and the reaction which goes in and out without destroying structure where the cubic of the original skeletal structure is maintained progresses.

[0015]On the other hand, in the field which functions on the voltage of about 3 v, the reaction to which a lithium ion frequents 16c site of the oxygen octahedral site of the empty in the crystalline lattice of LiMn_2O_4 with the change to ***** from the cubic of a crystal structure progresses.

[0016]In order to constitute a lithium secondary battery with an energy density high between the two above-mentioned reactions, it is important to use the field which shows the voltage of about 4 v.

[0017]When LiMn_2O_4 is operated in the field which shows the voltage of about 4 v, As mentioned above, from a charge-and-discharge reaction progressing without change of a crystal system, where the cubic structure of a basic skeleton is maintained, the reversible reaction was expected and the proposal of application to a lithium secondary battery has so far accomplished many.

[0018]However, a rechargeable battery with a high energy density cannot be constituted from an old proposal, and it has not yet resulted by utilization.

[0019]When LiMn_2O_4 is operated in the field which shows the voltage of about 4 v, where cubic structure is maintained, a charge-and-discharge reaction progresses, but by the oxidation reduction of manganese, and receipts and payments of a lithium ion, although it is some, expansion and contraction of a crystalline lattice take place.

[0020]if LiMn_2O_4 repeats the cycle of charge and discharge, i.e., the volume change by expansion and contraction of this crystalline lattice, according to this invention persons' examination -- gradually -- coming out, although it is, The conductive fall accompanying collapse of a local crystal structure, the minuteness making of particles, and minuteness making and also the conductive fall considered to originate in loose connection with electric conduction auxiliary agents (for example, acetylene black, graphite, etc.) take place, and, for this reason, the fall of the capacity accompanying a charging and discharging cycle takes place.

[0021]By what charge and discharge are repeated for even if it has regulated discharge voltage so that LiMn_2O_4 may be operated in the field for which the voltage of about 4 v is shown when charge and discharge are performed at a high charge-and-discharge rate. the capacity factor of positive active material becomes uneven due to the fall of the conductivity of an anode, etc. -- a part -- about -- reduction goes to the field which shows the voltage of 3V, and the above-mentioned conductive fall is accelerated because transition of a crystal structure takes place, and it is thought that reversibility falls remarkably.

[0022]From the above reason, it is judged that LiMn_2O_4 has not yet resulted by utilization.

[0023]As a method of solving this problem, the way other elements replace some manganese is proposed.

[0024]For example, in JP,3-219571,A and JP,4-160769,A. $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{(2-y)}\text{O}_4$ ($0.85 \leq x \leq 1.15$ -

0.02<=y<=0.5) which replaced some manganese by at least one kind of Co, Cr, and Fe is proposed.

[0025]It is replacing some manganese by Co, Cr, and Fe, and these proposals make a grating constant small, they are making a crystal structure firmer and aim at preventing destruction of a crystal structure, i.e., the fall of service capacity.

[0026]However, even if saying [making a crystal structure firmer] can make the pliability over the volume change of the crystalline lattice by a charge-and-discharge reaction able to fall and it can reduce degradation speed, the fall of service capacity is still difficult to protect.

[0027]By these proposals, each is compounded at 900 **, since the particles of the compound obtained at this temperature are large, when it uses for positive active material, it becomes easy to follow minuteness making of the particles by charge and discharge, and capacity lowering happens easily.

[0028]On the other hand in JP,5-36412,A, it is $\text{LiA}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ (A is Fe and/or Cr, and $0.1 \leq x \leq 0.4$) which replaced some manganese by at least one kind of Fe and Cr, It has proposed heat-treating below not less than 650 ** 800 ** in Fe, and heat-treating at not less than 650 ** the temperature of 850 ** or less in Cr.

[0029]However, in this proposal, are using Mn_2O_3 for a manganese raw material, and according to this invention persons' examination. When it compounds at the temperature of not less than 650 ** using Mn_2O_3 , the particle diameter of the compound obtained is large, it becomes easy to follow minuteness making of the particles by charge and discharge, and capacity lowering happens easily.

[0030]As mentioned above, the compound of the cycle characteristic at the time of using for the positive active material of a lithium secondary battery which replaced some manganese of LiMn_2O_4 proposed until now by other elements is insufficient, and it has not resulted in utilization so far with it.

[0031]On the other hand, small size and the development of a lithium secondary battery whose energy density it is lightweight and is high are strongly demanded with the spread of a personal youth's cordless apparatus.

[0032]By the present, although the lithium secondary battery of the ion type which used the carbonaceous material for the negative electrode and used nonaqueous electrolyte for the electrolyte is put in practical use by positive active material, LiCoO_2 , In order to make it spread broadly as a noncommercial small power supply or a power supply for stationary energy storage on site type, development of a cheaper and more stable lithium secondary battery is desired.

[0033]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide the manganese system lithium secondary battery which proposed the compound which replaced some new manganese of LiMn_2O_4 by other elements, and its manufacturing method, and used this compound for positive active material further and which was excellent in the cycle characteristic.

[0034]

[Means for Solving the Problem]This invention persons consist of a new manganese multiple oxide, i.e., a particle with a particle diameter of 10 micrometers or less, as a result of inquiring wholeheartedly for the purpose of solving an aforementioned problem, and a BET specific surface area is more than $1\text{-m}^2/\text{g}$, A crystal structure is a spinel type and it is chemical formula $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (the inside M of a formula is at least one or more kinds chosen from nickel, Co, Fe, and Cr, and). Find out a manganese multiple oxide expressed with $0.0 < x \leq 0.5$ for the first time, and the manganese multiple oxide, A BET specific surface area found out a thing which calcinate a mixture of manganese dioxide and a lithium compound which have gamma type crystal structure of $150\text{-m}^2/\text{g}$ to $500\text{-m}^2/\text{g}$, and at least one or more kinds of metallic materials chosen from nickel, Co, Fe, and Cr and for which thing composition can be carried out. It finds out that a manganese system lithium secondary battery which is not in the former and which was excellent

in a cycle characteristic can be constituted from using this for positive active material of a lithium secondary battery, and came to complete this invention.

[0035]

[Function] Hereafter, this invention is explained concretely.

[0036] Chemical formula $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ of this invention (the inside M of a formula is at least one or more kinds chosen from nickel, Co, Fe, and Cr, and) The manganese multiple oxide expressed with $0.0 < x \leq 0.5$ is a manganese multiple oxide of Spinel structure in which at least one or more kinds of metal in which lithium is chosen from manganese, nickel, Co, Fe, and Cr in one half of octahedral sites occupied one eighth of the tetrahedral sites of cubic-closest-packing oxygen.

[0037] The manganese multiple oxide of this invention shows the X diffraction pattern of LiMn_2O_4 resemblance which the position of the diffraction peak shifted to the angle-of-elevation side. That is, a crystalline lattice is the manganese multiple oxide which became smaller than LiMn_2O_4 .

[0038] According to this invention persons' examination, it becomes a manganese multiple oxide whose crystalline lattice is smaller than LiMn_2O_4 with the valence and ion size of substitution metal.

[0039] When nickel replaces some manganese, since the stable phase as an oxide of nickel is NiO, nickel is replaced by some manganese as +2 value, it is that manganese of +3 value in a compound oxidizes to +4 value, and contraction of a crystalline lattice produces it.

[0040] When it replaces by Co, since there is a stable phase as an oxide of Co by CoO or Co_3O_4 ,

a part of Co replaces by some manganese as +3 value as +2 value. Also one of cases, and in the case of hybrid models [both], when the effect that manganese of +3 value oxidizes to +4 value when replacing as 2 values replaces as +3 value, contraction of a crystalline lattice arises by the effect replaced by Co whose ion radius is smaller than manganese.

[0041] When it replaces by Fe and Cr, it replaces by some manganese as +3 value from the stable phases as an oxide being Fe_2O_3 and Cr_2O_3 , respectively, respectively. Contraction of a crystalline lattice arises by the effect replaced by Fe and Cr whose ion radius is smaller than manganese.

[0042] A crystalline lattice is considered to become smaller than LiMn_2O_4 by the above effect. The rate of contraction of the crystalline lattice by the amount of substitution changes from the above thing with the kinds and the amounts of substitution of a metallic material to replace, respectively.

[0043] Although there are metal whose ion radius is smaller than manganese, and metal which forms a stable oxide by +2 value besides nickel, Co, Fe, and Cr, When an ion radius is too small, even if it is trespassing upon a lithium site, and +2 value, when an ion radius is too large, since a substitution reaction does not occur easily, nickel, Co, Fe, and Cr which are proposed this time are considered to be most outstanding substitution metal.

[0044] Although the manganese multiple oxide of this invention is a compound whose crystalline lattice is smaller than LiMn_2O_4 , it is that a crystalline lattice becomes small and is considered that there are the following effects.

When making the quantity of manganese of +3 value in a compound decrease fundamentally and making it function on the voltage of about 4 v, the quantity of replace [some manganese / by at least one kind of nickel, Co, Fe, and Cr] of the manganese which participates in an oxidation-reduction reaction decreases. In other words, charge-and-discharge reacting weight will be restricted, therefore expansion and the shrinkage amount of a crystalline lattice become small, and it is thought that a cycle characteristic improves.

[0045] By what some manganese is replaced for by at least one kind of nickel, Co, Fe, and Cr according to this invention persons' examination. a crystal structure serves as a compound which progressed uniformly, and for this reason, even when charge and discharge are performed at a high charge-and-discharge rate, a charge-and-

discharge reaction progresses uniformly with the whole active material — about, if discharge voltage is regulated so that it may be made to function in the field which shows the voltage of 4V, It comes to function reversibly, without a reduction reaction going to the field which shows the voltage of about 3 v.

[0046]It is desirable still more detailed that it is less than 8.24 Å, and, as for the size of a crystalline lattice, it is more preferred that it is 8.10 Å or more in less than 8.24 Å.

[0047]When the size of a crystalline lattice uses for the positive active material of a lithium secondary battery in 8.24 Å or more, expansion and contraction of the crystalline lattice accompanying charge and discharge become large, and collapse of a crystal structure promotes.

[0048]On the other hand, if a crystalline lattice is less than 8.24 Å, expansion and contraction of the crystalline lattice accompanying charge and discharge will become small, and its cycle characteristic will improve.

[0049]Since the diffusion within solid phase of lithium will be in a difficult state if a crystalline lattice becomes not much small too much, in connection with charge and discharge, destruction of a crystalline lattice takes place easily.

[0050]According to this invention persons' examination, when a high-output type lithium secondary battery was constituted, it turned out that 8.10 Å or more is preferred.

[0051]the amount of substitution at the time of replacing by at least one kind of nickel, Co, Fe, and Cr — chemical formula $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ — a table — it is [the bottom] indispensable that the value of X of a case is 0.5 or less or more in 0.0, and 0.2 or less are more preferred in more detail at 0.05 or more.

[0052]When the value of X exceeds 0.5, as stated previously, the crystalline lattice of the compound obtained becomes small too much, and composition of the compound of spinel single phase becomes difficult.

[0053]When it constitutes the lithium secondary battery of high capacity, it is more desirable to make the value of X or less into 0.2 by 0.05 or more from the necessity of reconciling both charge-and-discharge capacity and a cycle characteristic.

[0054]The manganese multiple oxide expressed with chemical formula $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (the inside M of a formula is at least one or more kinds chosen from nickel, Co, Fe, and Cr, and is $0.0 < x \leq 0.5$) of this invention makes it indispensable to comprise a particle with a particle diameter of 10 micrometers or less.

[0055]Although it is unknown about details, since it is a particle with a particle diameter of 10 micrometers or less, when it uses for the positive active material of a lithium secondary battery, it becomes easy to absorb expansion and contraction of the crystalline lattice accompanying charge and discharge among particles, and the conductive fall considered to originate in loose connection with an electric conduction auxiliary agent can be controlled.

[0056]Especially if it is 10 micrometers or less, it will not be restricted, but if the restoration nature as positive active material is taken into consideration, since the restoration nature as a positive electrode material can be maintained and the composition of a high capacity type rechargeable battery will be attained with restricting to 10 micrometers from 1 micrometer, this range of particle diameter is preferred.

[0057]Chemical formula $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ of this invention (the inside M of a formula is at least one or more kinds chosen from nickel, Co, Fe, and Cr, and) The size of the surface area of the manganese multiple oxide expressed with $0.0 < x \leq 0.5$ makes it indispensable for a BET specific surface area to be [for a BET specific surface area] more than $1\text{-m}^2/\text{g}$.

[0058]If the value of a BET specific surface area uses the compound more than $1\text{-m}^2/\text{g}$ for the positive active material of a lithium secondary battery, Contact with an electric conduction auxiliary agent and an electrolysis

solution becomes good, even when charge and discharge are performed at a high charge-and-discharge rate, a charge-and-discharge reaction progresses uniformly with the whole active material, and the rechargeable battery which excelled [type / high capacity] in the cycle characteristic can be constituted.

[0059]When the restoration nature as positive active material is taken into consideration, the restoration nature as a positive electrode material can maintain with restricting the value of a BET specific surface area to below $10\text{-m}^2/\text{g}$, the composition of a high capacity type rechargeable battery is attained, and especially between $5\text{-m}^2/\text{g}$ to $10\text{-m}^2/\text{g}$ is preferred.

[0060]In the manufacturing method of the manganese multiple oxide of this invention, it is indispensable to use manganese dioxide in which a BET specific surface area has gamma type crystal structure of $150\text{-m}^2/\text{g}$ to $500\text{-m}^2/\text{g}$ as a manganese source.

[0061]while a reaction progresses uniformly and particle growth is notably controlled by using manganese dioxide in which a BET specific surface area has gamma type crystal structure of $150\text{-m}^2/\text{g}$ to $500\text{-m}^2/\text{g}$ as a manganese source — a presentation — a uniform manganese multiple oxide becomes compoundable.

[0062]Although the details of mechanism ***** of this reaction are not clear, it thinks as follows. Since surface area is very large, manganese dioxide in which the BET specific surface area used by this invention has gamma type crystal structure of $150\text{-m}^2/\text{g}$ to $500\text{-m}^2/\text{g}$ has very high reactivity with a lithium compound. Therefore, it is easy to generate the manganese multiple oxide of uniform composition.

[0063]Since manganese dioxide in which a crystal structure has a gamma type crystal structure has the channel structure of (1x2) and the diffusion path inside [of lithium] a crystal is secured, when it is made to react to a lithium compound, it is thought that a reaction advances easily. Although the reason is unknown, since surface area is very large, it is thought that composite-ization with a metallic material also advances easily and the manganese multiple oxide of uniform composition tends to generate it.

[0064]This effect has a remarkable BET specific surface area from $150\text{-m}^2/\text{g}$ to $500\text{-m}^2/\text{g}$. This is considered to be ***** by the following reason.

[0065]It becomes difficult for a BET specific surface area to be unable to perform uniformly enough mixing with manganese dioxide, a lithium compound, and a metallic material, but to manufacture the manganese multiple oxide of uniform composition by less than $150\text{-m}^2/\text{g}$.

[0066]In the case where a BET specific surface area exceeds $500\text{-m}^2/\text{g}$, the way of the heat phase transition of manganese dioxide, Since the channel structure which happens easilier than a composite-ized reaction with a lithium compound and a metallic material, and that I am easy (1x2) diffuses [lithium] can distort, It becomes difficult to follow a composite-ized reaction, and it becomes difficult to manufacture the manganese multiple oxide of uniform composition, and condensation of particles takes place easily, and a manganese multiple oxide of 10 micrometers or less cannot be manufactured.

[0067]Since it stated above, if a BET specific surface area uses for a manganese source manganese dioxide which has gamma type crystal structure of $150\text{-m}^2/\text{g}$ to $500\text{-m}^2/\text{g}$, it will be thought that a manganese multiple oxide with a uniform presentation can be manufactured easily.

[0068]The BET specific surface area used by this invention manganese dioxide which has gamma type crystal structure of $150\text{-m}^2/\text{g}$ to $500\text{-m}^2/\text{g}$. For example, it can manufacture by the thing which is shown in JP,41-1696,B and which perform an electrolysis reaction with the usual sulfuric acid concentration higher than the manufacturing conditions and high current density of electrolytic manganese dioxide so that it may be.

[0069]In the usual manufacturing conditions, electrolytic manganese dioxide deposits in the shape of the anode by

the oxidation reaction shown in (1) type.

[0070]



For this reason, after the end of electrolysis, after exfoliating from the anode, grinding treatment is performed and it is considered as **** or manganese at that of particle state, but the BET specific surface area of manganese dioxide obtained by this method is below $100\text{-m}^2/\text{g}$.

[0071] On the other hand, manganese dioxide of gamma type crystal structure used by this invention, As the stability of Mn^{3+} ion is made to increase and it is shown in (2) types by making high sulfuric acid concentration in an electrolysis solution rather than the manufacturing conditions of usual electrolytic manganese dioxide, only Mn^{3+} ion is used as anode output, and it is (3) in an electrolysis solution. It is manufactured by making the hydrolysis reaction shown by a formula perform.

[0072]



With a described method, manganese dioxide in which a BET specific surface area has gamma type crystal structure of $150\text{m}^2/\text{g}$ to $500\text{-m}^2/\text{g}$ can be manufactured.

[0073] As long as the lithium materials used for manufacture of the manganese multiple oxide of this invention are lithium and/or a lithium compound, what kind of thing may be used for them. For example, although a lithium metal, lithium hydroxide, lithium oxide, lithium carbonate, lithium iodide, a lithium nitrate, a lithium oxalate, alkyl lithium, etc. are illustrated, especially a lithium nitrate is more preferred preferably also what is fused at the temperature of 500 ** or less, and in it.

[0074] As long as the metallic materials used for manufacture of the manganese multiple oxide of this invention are metal and/or metallic compounds, what kind of thing may be used for them. For example, although hydroxide of metal and metal, a metaled oxide, metaled carbonate, a metaled nitrate, an organometallic complex, etc. are illustrated, especially a metaled nitrate is more preferred preferably also what is fused at the temperature of 500 ** or less, and in it.

[0075] Manganese dioxide and the lithium compound in which a BET specific surface area has gamma type crystal structure of $150\text{m}^2/\text{g}$ to $500\text{-m}^2/\text{g}$, The mixing method in particular of at least one or more kinds of metallic materials chosen from nickel, Co, Fe, and Cr is not restricted, and should just be mixed by solid phase and/or the liquid phase. For example, the method of mixing the powder of the above-mentioned raw material by dry type and/or a wet type, The method of mixing because a BET specific surface area adds and agitates manganese dioxide which has gamma type crystal structure of $150\text{m}^2/\text{g}$ to $500\text{-m}^2/\text{g}$ in the solution dissolved and/or suspended in the lithium compound and the metallic material is illustrated. Manganese dioxide and the lithium compound in which a BET specific surface area has gamma type crystal structure of $150\text{m}^2/\text{g}$ to $500\text{-m}^2/\text{g}$, The burning method of the manganese multiple oxide which calcinates the mixture of at least one or more kinds of metallic materials chosen from nickel, Co, Fe, and Cr, Although not restricted in particular, after calcinating the 1st heat treatment at the temperature of 500 ** or less in the atmosphere and/or oxygen, it is preferred that beyond the temperature over 500 ** performs 2nd heat treatment at the temperature of 850 ** or less.

[0076] According to this invention persons' examination, by the low temperature side, a composite-ized reaction progresses bordering on 500 **, and development of Spinel structure takes place by the elevated-temperature side.

Therefore, after fully advancing a composite-ized reaction by the 1st heat treatment first, by performing a crystal growth reaction by the 2nd heat treatment, a presentation is more uniform and the manganese multiple oxide in which Spinel structure progressed can be compounded. A composite-ized reaction is promoted more by performing 1st heat treatment in the atmosphere and/or oxygen.

[0077]Since the reduction reaction of particle growth or manganese occurs easily in the temperature in which the 2nd heat treatment exceeds 850 **, it is preferred to carry out below 850 **.

[0078]Although not restricted especially concerning firing time, the 1st heat treatment and heat treatment of the 2nd of 10 hours or more are preferred.

[0079]As a negative electrode of the lithium secondary battery of this invention, the compound which can occlusion emit a lithium metal, a lithium alloy, or lithium can be used. As a lithium alloy, lithium/tin alloy, lithium/aluminum alloy, lithium/lead alloy, etc. are illustrated, for example. As a compound which can occlusion emit lithium, Oxides, such as cobalt oxide, such as iron oxide [, such as carbonaceous materials, such as graphite and black lead and FeO Fe_2O_3 , and Fe_3O_4 ,], CoO , Co_2O_3 , and Co_3O_4 , are illustrated.

[0080]The electrolyte of the lithium secondary battery of this invention, Although not restricted in particular, for example Carbonate, such as propylene carbonate and diethyl carbonate. Lactone, such as sulfolane, such as sulfolane and dimethyl sulfoxide, and gamma-butyrolactone. In at least one or more kinds of ether, such as dimethoxyethane, of organic solvents, What dissolved at least one or more kinds of lithium salt, such as lithium perchlorate, tetrafluoride lithium borate, lithium-hexafluorophosphate, lithium, trifluoromethanesulfonate, the solid electrolyte of the lithium ion conductivity of an inorganic system and an organic system, etc. can be used. It used for the manganese multiple oxide positive active material obtained by this invention, and the cell shown in drawing 1 was constituted.

[0081]In a figure, the lead for 1:anodes, the mesh for 2:anode current collection, 3:anode, 4:separator, 5:negative electrode, the mesh for 6:negative-electrode current collection, the lead for 7:negative electrodes, and 8:container are shown.

[0082]This invention is not limited by these examples although an example is shown as an example of this invention below.

[0083]

[Example]X diffraction measurement in the example and comparative example of this invention, observation of a particulate structure, and measurement of specific surface area were performed by the following methods.

[0084]

X diffraction measurement : Measuring apparatus kind Mac Saiensu-Sha make MXP3 irradiation X ray Cu K alpha rays Measuring mode Step scan Scan conditions As 2 theta. 0.04 degree Measuring time 5-second time base range As 2 theta. observation [of 10 degrees to 70 degree particulate structure]: — measuring apparatus kind . Scanning electron microscope JEOL JSM-T220A Accelerating voltage 15 kV Surface area measurement : Measuring apparatus kind BET method specific surface area measuring device Measuring method Inside of a nitrogen gas air current (the rate of flow: 15-mm/m Ritt RU) After processing at 250 ** for 40 minutes, Automatic Surface area measuring device (product made from Shibata science instrument industrial , Inc. ASA-2000) It measured.

[0085]The length of the crystal axis was determined by the WPPD method (Whole-Powder-Pattern Decomposition Method) from the X diffraction measurement data of each compound.

[0086]The component analysis was measured by ICP emission spectrometry.

[0087][Manufacture of a manganese multiple oxide]

As example 1 (manufacture of $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$) Example 1, $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ was manufactured by the following methods. Electrolytic manganese dioxide of particle state was obtained by using a Pt plate for the anode and electrolyzing with the current density of 50 A/dm^2 in the solution which contains manganese sulfate in 25g [l.] /, and contains sulfuric acid by the concentration of 150g/l . This electrolytic manganese dioxide was BET specific surface area $190\text{m}^2/\text{g}$, the particle diameter of 1 micrometer or less, and manganese dioxide with a gamma type crystal structure as a result of analysis.

[0088]Next, this manganese dioxide, lithium nitrate (special grade chemical), and cobalt nitrate 6 hydrate (special grade chemical) After mixing so that Li:Mn:Co may be set to 1:1.9:0.1 by a mole ratio, it calcinated at the temperature of 450°C in the atmosphere for 24 hours.

[0089]Next, after lowering this to a room temperature and grinding and mixing with a mortar, it calcinated at the temperature of 650°C in the atmosphere for 24 hours.

[0090]The audit observation of the particulate structure was shown in drawing 3, and a chemical-analysis result, the length of a crystal axis, and the measurement result of the BET specific surface area were shown for the X diffraction pattern of the obtained compound in Table 1 at drawing 2.

[0091]

[Table 1]

	化学組成	a 軸の長さ (\AA)	B E T 比表面積 (m^2/g)	容量維持率 (%)
実施例 1	$\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	8.227	8.5	95
実施例 2	$\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$	8.219	9.0	98
実施例 3	$\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	8.235	8.3	96
実施例 4	$\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	8.238	7.8	95
実施例 5	$\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$	8.237	8.2	96
比較例 1	$\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$	8.222	0.6	90

[0092]The obtained compound comprised a grain of 5 micrometers or less, and analysis showed that the length of a crystal axis was a manganese multiple oxide of the Spinel structure expressed with $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{4.0}$ of 8.227 \AA and 8.5 m^2 of BET specific surface area m^2/g .

[0093]It manufactured like Example 1 except having mixed as example 2 (manufacture of $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$) Example 2, so that Li:Mn:Co might be set to 1:1.8:0.2 by a mole ratio.

[0094]The obtained compound was a manganese multiple oxide of Spinel structure which consists of a particle of 5 micrometers or less as a result of analysis.

[0095]A chemical-analysis result, the length of a crystal axis, and the measurement result of the BET specific surface area were shown in Table 1.

[0096]As example 3 (manufacture of $\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_4$) Example 3, $\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_4$ was manufactured by the following methods. After mixing nickel nitrate 6 hydrate (special grade chemical) with manganese dioxide manufactured in Example 1, and a lithium nitrate (special grade chemical) so that Li:Mn:nickel may be set to 1:1.9:0.1 by a mole ratio, it calcinated at the temperature of 450 ** in the atmosphere for 24 hours.

[0097]Next, after lowering this to a room temperature and grinding and mixing with a mortar, it calcinated at the temperature of 650 ** in the atmosphere for 24 hours.

[0098]The obtained compound consisted of a 5-micrometer particle, and analysis showed that the length of a crystal axis was a manganese multiple oxide of the Spinel structure expressed with $\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{4.0}$ of 8.235 Å and 8.3 m of BET specific surface area $^2/\text{g}$. A chemical-analysis result, the length of a crystal axis, and the measurement result of the BET specific surface area were shown in Table 1.

[0099]As example 4 (manufacture of $\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$) Example 4, $\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ was manufactured by the following methods. After mixing nine hydrates (special grade chemical) of iron nitrate with manganese dioxide manufactured in Example 1, and a lithium nitrate (special grade chemical) so that Li:Mn:Fe may be set to 1:1.9:0.1 by a mole ratio, it calcinated at the temperature of 450 ** in the atmosphere for 24 hours.

[0100]Next, after lowering this to a room temperature and grinding and mixing with a mortar, it calcinated at the temperature of 850 ** in the atmosphere for 24 hours.

[0101]Analysis showed that it was a manganese multiple oxide of Spinel structure by which the obtained compound consists of a particle of 10 micrometers or less, and the length of a crystal axis is expressed with $\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_{4.0}$ of 8.238 Å and 7.8 m of BET specific surface area $^2/\text{g}$.

[0102]A chemical-analysis result, the length of a crystal axis, and the measurement result of the BET specific surface area were shown in Table 1.

[0103]As example 5 (manufacture of $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$) Example 5, $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ was manufactured by the following methods. After mixing nine hydrates (special grade chemical) of chromium nitrate with manganese dioxide manufactured in Example 1, and a lithium nitrate (special grade chemical) so that Li:Mn:Cr may be set to 1:1.8:0.2 by a mole ratio, it calcinated at the temperature of 450 ** in the atmosphere for 24 hours.

[0104]Next, after lowering this to a room temperature and grinding and mixing with a mortar, it calcinated at the temperature of 850 ** in the atmosphere for 24 hours.

[0105]The obtained compound consisted of a particle of 10 micrometers or less, and analysis showed that the length of a crystal axis was a manganese multiple oxide of the Spinel structure expressed with $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_{4.0}$ of 8.237 Å and 8.2 m of BET specific surface area $^2/\text{g}$.

[0106]A chemical-analysis result, the length of a crystal axis, and the measurement result of the BET specific surface area were shown in Table 1.

[0107]As the comparative example 1 (manufacture of $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$) comparative example 1, $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ was manufactured by the following methods. After mixing Mn_3O_4 (trimanganese tetroxide: special grade chemical) and basic cobalt carbonate (special grade chemical) with lithium carbonate (special grade chemical) so that Li:Mn:Co may be set to 1:1.8:0.2 by a mole ratio, it calcinated at the temperature of 900 ** in the atmosphere for 10 hours. The audit observation of the particulate structure was shown in drawing 4, and a chemical-analysis result, the length of a crystal axis, and the measurement result of the BET specific surface area were shown for the X diffraction pattern of the obtained compound in Table 1 at drawing 2. Although a length of one side consisted of a regular-octahedron

acicular particle of 1 micrometers or more and it turned out that the length of a crystal axis is a manganese multiple oxide of the Spinel structure expressed with $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_{3.8}$ of 8.222 Å **, the compound obtained as a result of analysis, The BET specific surface area was $0.6\text{m}^2/\text{g}$.

[0108][Composition of a cell] It is a mixture (trade name: TAB-2) of the polytetrafluoroethylene of a conducting agent, and acetylene black about the manganese multiple oxide manufactured by Examples 1-5 and the comparative example 1. It mixed at a rate of 2:1 by the weight ratio. After molding 75 mg of a mixture by the pressure of $1\text{ ton}/\text{cm}^2$ on the mesh (SUS 316) of 20 mmphi at a pellet type, the vacuum drying process was performed at 200 ** for 5 hours.

[0109]Use this for the anode of 3 of drawing 1, and the piece of lithium clipped out from lithium foil (0.2 mm in thickness) is used for the negative electrode of 5 of drawing 1, The separator of 4 of drawing 1 was impregnated with what dissolved lithium perchlorate in the electrolysis solution by the concentration of $1\text{ mol}/\text{dm}^3$ at propylene carbonate, and the cell shown in drawing 1 of cross-section area ² of 2.5 cm was constituted.

[0110][Evaluation of battery capacity] Cell voltage repeated charge and discharge between 4.5V and 3.5V by the constant current of $1.0\text{ mA}/\text{cm}^2$ using the cell created with the described method.

[0111]The rate of the service capacity of 50 cycle eye over the service capacity of 1 cycle eye, i.e., a capacity maintenance rate, was shown in Table 1.

[0112]Although each manganese multiple oxide manufactured in Examples 1-5 showed the high maintenance factor of not less than 95%, the manganese multiple oxide manufactured by the comparative example 1 was 90%. A result is shown in Table 1.

[0113]

[Effect of the Invention]As stated above the manganese multiple oxide of the invention in this application, It consists of a particle with a particle diameter of 10 micrometers or less, a BET specific surface area is more than $1\text{ m}^2/\text{g}$, and a crystal structure is chemical formula $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (the inside M of a formula is at least one or more kinds chosen from nickel, Co, Fe, and Cr.) of a spinel type.

$0.0 < x \leq 0.5$. It is a new manganese multiple oxide expressed, and if the new manganese multiple oxide is used for an anode, the manganese system lithium secondary battery which is not in the former and which was excellent in the cycle characteristic can be constituted.

[0114]It is industrially useful knowledge to have found out the manganese system positive electrode material applicable to lithium secondary battery positive active material.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a sectional view showing the embodiment of the cell constituted from an example and a comparative example.

[Description of Notations]

1 Positive electrode lead wire

2 Mesh for anode current collection

3 Anode

4 Separator

5 Negative electrode

6 Mesh for negative-electrode current collection

7 The lead for negative electrodes

8 Container

[Drawing 2]It is a figure showing the X diffraction figure of the manganese multiple oxide manufactured by Example 1 and the comparative example 1.

[Drawing 3]It is a photograph which shows the particulate structure of the manganese multiple oxide manufactured in Example 1.

[Drawing 4]It is a photograph which shows the particulate structure of the manganese multiple oxide manufactured by the comparative example 1.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

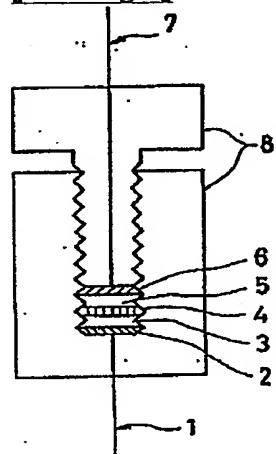
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

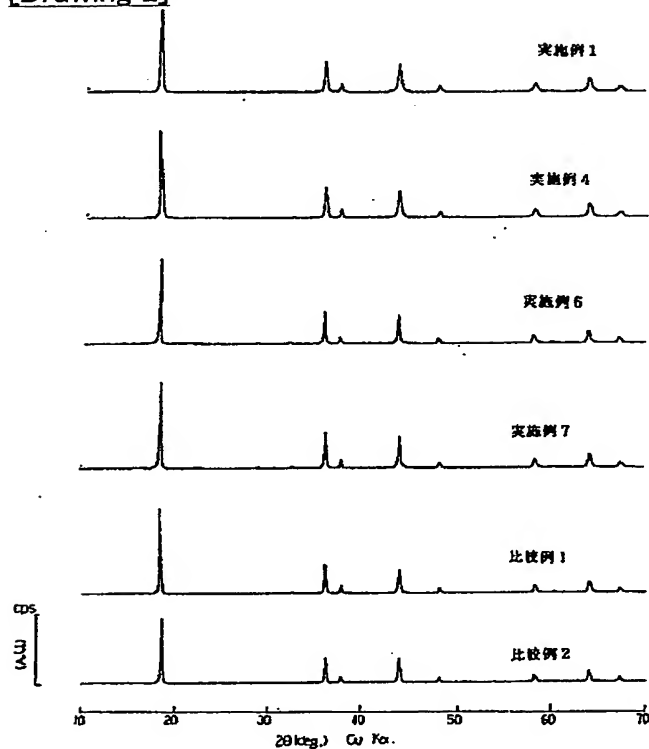
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]

図面代用写真



写真 真

[Drawing 4]

図面代用写真



写真 真

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-217452

(43)公開日 平成8年(1996)8月27日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 1 G 45/00			C O 1 G 45/00	
49/00			49/00	A
51/00			51/00	
53/00			53/00	A
H O 1 M 4/02			H O 1 M 4/02	C
審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 10 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-47924

(22)出願日 平成7年(1995)2月14日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 岡田昌樹

山口県徳山市城ヶ丘5丁目1-2-102

(72)発明者 吉田節夫

山口県新南陽市長田町23番3号

(54)【発明の名称】 マンガン複合酸化物及びその製造方法並びにその用途

(57)【要約】

【目的】新規なマンガン複合酸化物とその製造方法を提供する。さらに、このマンガン複合酸化物を正極活物質に用いることにより、サイクル特性の優れたマンガン系リチウム二次電池を提供する。

【構成】粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子からなり、BET比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、結晶構造がスピネル型の、化学式 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (式中MはNi, Co, Fe, Crから選ばれる少なくとも1種類以上であり、 $0.0 < x \leq 0.5$)で表されるマンガン複合酸化物、及びBET比表面積が $150\text{m}^2/\text{g}$ から $500\text{m}^2/\text{g}$ の γ 型結晶構造を有する二酸化マンガンとリチウム化合物とNi, Co, Fe, Crから選ばれる少なくとも1種類以上の金属材料との混合物を焼成する製造方法、並びにこれをリチウム二次電池の正極活物質に用いるリチウム二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子からなり、BET比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、結晶構造がスピネル型であり、化学式 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ （式中MはNi, Co, Fe, Crから選ばれる少なくとも1種類以上であり、 $0.0 < x \leq 0.5$ ）で表されるマンガン複合酸化物。

【請求項2】 格子定数が、 8.24\AA 未満である請求項1記載のマンガン複合酸化物。

【請求項3】 BET比表面積が $150\text{m}^2/\text{g}$ から $500\text{m}^2/\text{g}$ の γ 型結晶構造を有する二酸化マンガンとリチウム化合物とNi, Co, Fe, Crから選ばれる少なくとも1種類以上の金属材料との混合物を焼成することを特徴とする請求項1のマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項4】 リチウム化合物が、硝酸リチウムであることを特徴とする請求項4のマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項5】 Ni, Co, Fe, Crの金属材料が、それらの硝酸塩であることを特徴とする請求項4のマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項6】 請求項3のマンガン複合酸化物の製造方法における焼成において、 500°C 以下の温度で第1の熱処理を行った後に、 500°C 以上 850°C 以下の温度で第2の熱処理を行うことを特徴とする請求項4のマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項7】 リチウム、リチウム合金またはリチウムを吸蔵放出可能な化合物を負極活物質に用い、電解質に非水電解質を用い、請求項1のマンガン複合酸化物を正極活物質に用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なマンガン複合酸化物及びその製造方法並びにその用途に関するものであって、詳しくは、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子からなり、BET比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、結晶構造がスピネル型であり、化学式 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ （式中MはNi, Co, Fe, Crから選ばれる少なくとも1種類以上であり、 $0.0 < x \leq 0.5$ ）で表されるマンガン複合酸化物と、その製造方法及びこのマンガン複合酸化物を正極活物質に使用するリチウム二次電池に関するものである。

【0002】 マンガン複合酸化物は、安価で、原料のマンガンが資源的にも豊富で、更に合成が容易であることから、リチウム二次電池用正極活物質材料の中で最も注目されている材料である。

【0003】 リチウム二次電池は、理論上、高エネルギー密度の電池が構成できることから、次世代を担う新型二次電池として、一部で既に実用化されたものも含めて、高性能化を目指した研究開発が活発に進められてい

る。

【0004】

【従来の技術】 パーソナルユースのコードレス機器の普及に伴い、小型、軽量で、エネルギー密度の高い、リチウム二次電池の開発が強く要望されている。

【0005】 最近では、安全性確保を目的に、負極にリチウム金属やリチウム合金を使用せずに、炭素質材料や金属酸化物等のような、リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物を用いた、リチウムイオンタイプの二次電池の開発が積極的に進められている。

【0006】 このため、正極活物質にはリチウムを含有した化合物を用いることが必要となっている。

【0007】 現在、リチウムを含有した化合物として、基本骨格が岩塩構造で、リチウムと遷移金属が規則的に配列した層状構造を持つ LiMO_2 型酸化物（ここでMは遷移金属）が、注目されている。その中でも、リチウムコバルト酸化物（以下 LiCoO_2 と表記する）及びリチウムニッケル酸化物（以下 LiNiO_2 と表記する）は、 4V 級の電池電圧を示すことから、一部実用化を含めて活発に研究開発が進められている。

【0008】 しかし、 LiCoO_2 に関しては、コバルト原料が高価であること、 LiNiO_2 に関しては、合成が難しいといった問題点が、既に指摘されている。

【0009】 上記2つの材料以外に 4V 級の電池電圧を示す材料としては、スピネル型構造のリチウムマンガンスピネル（以下 LiMn_2O_4 と表記する）が知られている。

【0010】 LiMn_2O_4 は合成が容易で、しかも、マンガン原料が資源的にも豊富で且つ安価であることから、 LiCoO_2 や LiNiO_2 に代る材料として期待されている。

【0011】 LiMn_2O_4 は、スピネル構造で、スピネル $8a$ サイトをリチウムが、 $16d$ サイトをマンガンが、 $32e$ サイトを酸素が占めた、正スピネルタイプの化合物である。

【0012】 言い換えると、立方最密充填酸素の四面体位置の $1/8$ をリチウムが、八面体位置の $1/2$ をマンガンが占めた構造を持つ。

【0013】 この LiMn_2O_4 をリチウム二次電池の正極活物質に用いた場合、約 4V の電圧で機能する領域と、約 3V の電圧で作動する領域のあることが明らかにされている（小槻ら、第29回電池討論会講演要旨集、P135、1988年）。

【0014】 約 4V の電圧で機能する領域では、 LiMn_2O_4 の結晶格子中のリチウムイオンが、空の酸素八面体位置の $16c$ サイトを介して結晶構造中のリチウム占有サイトを移動し、元の骨格構造の立方晶を維持した状態で構造を破壊すること無く出入りする反応が進む。

【0015】 これに対して、約 3V の電圧で機能する領域では、 LiMn_2O_4 の結晶格子中の空の酸素八面体

位置の16cサイトに、結晶構造の立方晶から正方晶への変化を伴って、リチウムイオンが出入りする反応が進む。

【0016】上記2つの反応のうち、エネルギー密度の高いリチウム二次電池を構成するためには、約4Vの電圧を示す領域を利用することが重要である。

【0017】約4Vの電圧を示す領域で LiMn_2O_4 を機能させた場合には、前述したように、結晶系の変化無しに、基本骨格の立方晶構造を維持した状態で充放電反応が進むことから、可逆的な反応が期待され、リチウム二次電池への適用の提案がこれまで数多く成されてきた。

【0018】しかし、これまでの提案では、エネルギー密度の高い二次電池が構成できず、未だ実用化迄には至っていない。

【0019】約4Vの電圧を示す領域で LiMn_2O_4 を機能させた場合、立方晶構造を維持した状態で充放電反応が進むが、マンガンの酸化還元とリチウムイオンの出入りによって、若干ではあるが、結晶格子の膨張・収縮が起こる。

【0020】本発明者らの検討によれば、 LiMn_2O_4 は充放電のサイクル、つまり、この結晶格子の膨張・収縮による体積変化を繰り返すと、徐々にではあるが、局所的な結晶構造の崩壊、粒子の微細化、及び微細化に伴う導電性の低下、更には導電助剤（例えばアセチレンブラックやグラファイト等）との接触不良に起因すると考えられる導電性の低下が起こり、このため、充放電サイクルに伴う容量の低下が起こる。

【0021】さらに、高い充放電レートで充放電を行った場合、約4Vの電圧を示す領域で LiMn_2O_4 を機能させるように放電電圧を規制していても、充放電を繰り返すことで、正極の導電性の低下等によって正極活物質の利用率が不均一となり、一部で約3Vの電圧を示す領域まで還元が進み、結晶構造の転移が起こることで、上記導電性の低下が加速され、可逆性が著しく低下すると考えられる。

【0022】以上の理由から、 LiMn_2O_4 は未だ実用化迄には至っていないと判断している。

【0023】この問題点を解決する方法として、マンガンの一部を他の元素で置換する方法が提案されている。

【0024】例えば、特開平3-219571号公報や、特開平4-160769号公報では、マンガンの一部をCo, Cr, Feの少なくとも一種類で置換した $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0.85 \leq x \leq 1.15$, $0.02 \leq y \leq 0.5$)を提案している。

【0025】これらの提案は、マンガンの一部をCo, Cr, Feで置換することで、格子定数を小さくさせ、結晶構造をより強固なものにすることで、結晶構造の破壊、すなわち放電容量の低下を防ぐことを目的としたものである。

【0026】しかし、結晶構造をより強固なものにするということは、充放電反応による結晶格子の体積変化に対する柔軟性を低下させることになり、劣化速度を低下させることはできても、依然として放電容量の低下は防ぐことが困難である。

【0027】さらに、これらの提案ではいづれも合成を900℃で行っており、この温度で得られる化合物の粒子は大きいことから、正極活物質に用いた場合には、充放電による粒子の微細化が進み易くなり、容量低下が起こり易い。

【0028】一方、特開平5-36412号公報では、マンガンの一部をFe, Crの少なくとも一種類で置換した $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (AはFe及び/又はCr, $0.1 \leq x \leq 0.4$)で、Feの場合には650℃以上800℃以下で、Crの場合には650℃以上850℃以下の温度で熱処理することを提案している。

【0029】しかし、この提案では、マンガン原料に Mn_2O_3 を使用しており、本発明者らの検討によれば、 Mn_2O_3 を用いて650℃以上の温度で合成を行った場合には、得られる化合物の粒子径が大きく、充放電による粒子の微細化が進み易くなり、容量低下が起こり易い。

【0030】以上のように、これまで提案されている、 LiMn_2O_4 のマンガンの一部を他の元素で置換した化合物では、リチウム二次電池の正極活物質に用いた場合のサイクル特性が不十分であり、今までのところ実用化には至っていない。

【0031】一方、パーソナルユースのコードレス機器の普及に伴い、小型、軽量で、エネルギー密度の高い、リチウム二次電池の開発が強く要望されている。

【0032】現在までに、正極活物質に LiCoO_2 を、負極に炭素質材料を、電解質に非水電解液を用いた、イオンタイプのリチウム二次電池が実用化されているが、民生用の小型電源やオンサイト型の電力貯蔵用電源として幅広く普及させるために、より安価で、より安定なリチウム二次電池の開発が望まれている。

【0033】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、新規な、 LiMn_2O_4 のマンガンの一部を他の元素で置換した化合物とその製造方法を提案し、さらに、この化合物を正極活物質に用いた、サイクル特性の優れたマンガン系リチウム二次電池を提供することにある。

【0034】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決することを目的に鋭意検討を行った結果、新規なマンガン複合酸化物、即ち、粒径10μm以下の粒子からなり、BET比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、結晶構造がスピネル型であり、化学式 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (式中MはNi, Co, Fe, Crから選ばれる少なくとも1種類以上であり、 $0.0 < x \leq 0.5$)で表されるマン

ガン複合酸化物を初めて見出し、そのマンガン複合酸化物は、BET比表面積が $150\text{m}^2/\text{g}$ から $500\text{m}^2/\text{g}$ の γ 型結晶構造を有する二酸化マンガンをリチウム化合物とNi, Co, Fe, Crから選ばれる少なくとも1種類以上の金属材料との混合物を焼成すること合成できることを見いだした。さらに、これをリチウム二次電池の正極活物質に用いることで、従来にはない、サイクル特性の優れたマンガン系リチウム二次電池が構成できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0035】

【作用】以下、本発明を具体的に説明する。

【0036】本発明の、化学式 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

（式中MはNi, Co, Fe, Crから選ばれる少なくとも1種類以上であり、 $0.0 < x \leq 0.5$ ）で表されるマンガン複合酸化物は、立方最密充填酸素の四面体位置の $1/8$ をリチウムが、八面体位置の $1/2$ をマンガンをNi, Co, Fe, Crから選ばれる少なくとも1種類以上の金属とが占めた、スピネル構造のマンガン複合酸化物である。

【0037】本発明のマンガン複合酸化物は、回折ピークの位置が高角側にシフトした、 LiMn_2O_4 類似のX線回折パターンを示す。すなわち、結晶格子が LiMn_2O_4 より小さくなったマンガン複合酸化物である。

【0038】本発明者らの検討によれば、置換金属の価数やイオンサイズによって、 LiMn_2O_4 よりも結晶格子の小さなマンガン複合酸化物となる。

【0039】マンガンの一部をNiで置換した場合、Niの酸化物としての安定相がNiOであることから、Niは+2価としてマンガンの一部と置換し、化合物中の+3価のマンガンを+4価に酸化されることで、結晶格子の収縮が生じる。

【0040】Coで置換した場合は、Coの酸化物としての安定相が CoO 又は Co_3O_4 であることから、Coの一部が+2価として、或いは+3価としてマンガンの一部と置換する。+2価として置換する場合は、+3価のマンガンを+4価に酸化される効果によって、+3価として置換する場合は、マンガンよりもイオン半径の小さなCoで置換する効果によって、いずれの場合及び両方の混合型の場合でも、結晶格子の収縮が生じる。

【0041】Fe及びCrで置換した場合には、酸化物としての安定相がそれぞれ Fe_2O_3 及び Cr_2O_3 であることから、それぞれ+3価としてマンガンの一部と置換する。マンガンよりもイオン半径の小さなFe及びCrで置換する効果によって結晶格子の収縮が生じる。

【0042】以上の効果によって、結晶格子が LiMn_2O_4 より小さくなると考えられる。さらに、以上のことから置換量による結晶格子の収縮の割合は、置換する金属材料の種類や置換量によってそれぞれ異なる。

【0043】なお、Ni, Co, Fe, Cr以外にも、マンガンよりもイオン半径の小さな金属や、+2価で安

定な酸化物を形成する金属があるが、イオン半径が小さすぎる場合にはリチウムサイトに侵入すること、+2価であってもイオン半径が大きすぎる場合には、置換反応が起こりにくいことから、今回提案するNi, Co, Fe, Crが最も優れた置換金属であると考えられる。

【0044】本発明のマンガン複合酸化物は、結晶格子が LiMn_2O_4 より小さい化合物であるが、結晶格子が小さくなることで、次のような効果があると考えられる。マンガンの一部をNi, Co, Fe, Crの少なくとも1種類で置換することは、基本的に化合物中の+3価のマンガンの量を減少させることになり、約4Vの電圧で機能させる場合、酸化還元反応に関するマンガンの量が少なくなる。言い換えれば、充放電反応量を制限することになり、従って、結晶格子の膨張・収縮量が小さくなり、サイクル特性が向上すると考えられる。

【0045】さらに、本発明者らの検討によれば、マンガンの一部をNi, Co, Fe, Crの少なくとも1種類で置換することで、結晶構造が均一に発達した化合物となり、このため、高い充放電レートで充放電を行った場合でも充放電反応が活物質全体で均一に進み、約4Vの電圧を示す領域で機能させるように放電電圧を規制しておけば、約3Vの電圧を示す領域まで還元反応が進むことなく、可逆的に機能するようになる。

【0046】結晶格子の大きさは、8.24オングストローム未満であることが好ましく、さらに詳しくは、8.24オングストローム未満で8.10オングストローム以上であることがより好ましい。

【0047】結晶格子の大きさが8.24オングストローム以上では、リチウム二次電池の正極活物質に用いた場合、充放電に伴う結晶格子の膨張・収縮が大きくなり、結晶構造の崩壊が促進する。

【0048】一方、結晶格子が8.24オングストローム未満だと、充放電に伴う結晶格子の膨張・収縮は小さくなり、サイクル特性が向上する。

【0049】結晶格子があまり小さくなりすぎると、リチウムの固相内拡散が困難な状態になるために、充放電に伴って結晶格子の破壊が起こり易くなる。

【0050】本発明者らの検討によれば、高出力タイプのリチウム二次電池を構成する場合には、8.10オングストローム以上が好ましいことが分った。

【0051】Ni, Co, Fe, Crの少なくとも1種類で置換する際の置換量は、化学式 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ で表した場合のXの値が、0.0以上で0.5以下であることが必須であり、さらに詳しくは、0.05以上で0.2以下がより好ましい。

【0052】Xの値が0.5を越えた場合、先に述べたように、得られる化合物の結晶格子が小さくなりすぎると共に、スピネル単相の化合物の合成が困難になる。

【0053】また、高容量のリチウム二次電池を構成する場合には、充放電容量とサイクル特性の両方を両立さ

10

20

30

40

50

せる必要から、Xの値を0.05以上で0.2以下とすることがより望ましい。

【0054】本発明の、化学式 $LiM_xMn_{2-x}O$ 、(式中MはNi, Co, Fe, Crから選ばれる少なくとも1種類以上であり、 $0.0 < x \leq 0.5$)で表されるマンガン複合酸化物は、粒径 $10\mu m$ 以下の粒子で構成されることを必須とする。

【0055】詳細については不明だが、粒径 $10\mu m$ 以下の粒子であることから、リチウム二次電池の正極活物質に用いた場合、充放電に伴う結晶格子の膨張・収縮を粒子間で吸収し易くなり、導電助剤との接触不良に起因すると考えられる導電性の低下を抑制できる。

【0056】粒子径は、 $1\mu m$ 以下であれば特に制限されないが、正極活物質としての充填性を考慮すると、 $1\mu m$ から $10\mu m$ に制限することで、正極材料としての充填性を保つことができ、高容量タイプの二次電池が構成可能となることから、この範囲が好ましい。

【0057】本発明の、化学式 $LiM_xMn_{2-x}O$ 、(式中MはNi, Co, Fe, Crから選ばれる少なくとも1種類以上であり、 $0.0 < x \leq 0.5$)で表されるマンガン複合酸化物の表面積の大きさは、BET比表面積がBET比表面積が $1m^2/g$ 以上であることを必須とする。

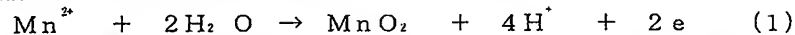
【0058】BET比表面積の値が $1m^2/g$ 以上の化合物をリチウム二次電池の正極活物質に用いると、導電助剤及び電解液との接触が良くなり、高い充放電レートで充放電を行った場合でも充放電反応が活物質全体で均一に進み、高容量タイプでサイクル特性の優れた二次電池が構成できる。

【0059】正極活物質としての充填性を考慮すると、BET比表面積の値を $10m^2/g$ 以下に制限することで、正極材料としての充填性が保つことができ、高容量タイプの二次電池が構成可能となり、 $5m^2/g$ から $10m^2/g$ の間が特に好ましい。

【0060】本発明のマンガン複合酸化物の製造方法において、BET比表面積が $150m^2/g$ から $500m^2/g$ の γ 型結晶構造を有する二酸化マンガンをもangan源として用いることが必須である。

【0061】BET比表面積が $150m^2/g$ から $500m^2/g$ の γ 型結晶構造を有する二酸化マンガンをもangan源として用いることで、反応が均一に進み、粒子成長が顕著に抑制されるとともに、組成均一なマンガン複合酸化物が合成可能となる。

【0062】この反応の機構についての詳細は明らかでは*



このため、電解終了後、陽極から剥離した後、粉碎処理を施して、粒子状のにさんかマンガンとするが、この方法で得られる二酸化マンガンのBET比表面積は、 $100m^2/g$ 以下である。

【0071】一方、本発明で用いる γ 型結晶構造の二酸

*ないが、以下のように考えている。本発明で用いるBET比表面積が $150m^2/g$ から $500m^2/g$ の γ 型結晶構造を有する二酸化マンガンは、表面積が極めて大きいことから、リチウム化合物との反応性が極めて高い。従って、均一組成のマンガン複合酸化物が生成し易い。

【0063】また、結晶構造が γ 型の結晶構造を有する二酸化マンガンは、 (1×2) のチャンネル構造を持ち、リチウムの結晶内部への拡散経路が確保されていることから、リチウム化合物と反応させた場合、反応が容易に進行すると考えられる。さらに、理由は不明だが、表面積が極めて大きいことから、金属材料との複合化も容易に進行し、均一組成のマンガン複合酸化物が生成し易いと考えられる。

【0064】この効果は、BET比表面積が $150m^2/g$ から $500m^2/g$ の間で顕著である。これは、次の理由に基づくと考えられる。

【0065】BET比表面積が $150m^2/g$ 未満では、二酸化マンガンとリチウム化合物及び金属材料との混合を十分均一に行うことができず、均一組成のマンガン複合酸化物を製造することが困難になる。

【0066】BET比表面積が $500m^2/g$ を越えた場合には、二酸化マンガンの熱相転移のほうで、リチウム化合物及び金属材料との複合化反応よりも起こり易くなり、リチウムが拡散し易い (1×2) のチャンネル構造が歪められるために、複合化反応が進み難くなり、均一組成のマンガン複合酸化物を製造することが困難になると共に粒子の凝集が起こり易くなり、 $10\mu m$ 以下のマンガン複合酸化物が製造できない。

【0067】以上述べた理由から、BET比表面積が $150m^2/g$ から $500m^2/g$ の γ 型結晶構造を有する二酸化マンガンをもangan源に用いると、容易に組成が均一なマンガン複合酸化物が製造できると考えられる。

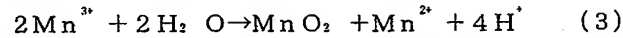
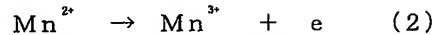
【0068】本発明で用いるBET比表面積が $150m^2/g$ から $500m^2/g$ の γ 型結晶構造を有する二酸化マンガンは、例えば、特公昭41-1696号公報に示されているように、通常の電解二酸化マンガンの製造条件よりも高い硫酸濃度及び高い電流密度で電解反応を行うことで製造することができる。

【0069】通常の製造条件では、電解二酸化マンガンは(1)式に示した酸化反応によって陽極状に析出する。

【0070】

化マンガンは、通常の電解二酸化マンガンの製造条件よりも電解液中の硫酸濃度を高くすることで、 Mn^{3+} イオンの安定性を増加させ、(2)式に示すように、 Mn^{3+} イオンのみを陽極生成物とし、電解液中で(3)式で示される加水分解反応を行わせることで製造される。

【0072】



上記方法で、BET比表面積が $150\text{m}^2/\text{g}$ から $500\text{m}^2/\text{g}$ の γ 型結晶構造を有する二酸化マンガンが製造できる。

【0073】本発明のマンガン複合酸化物の製造に用いるリチウム材料は、リチウム及び／又はリチウム化合物であれば如何なるものを用いてもよい。例えば、リチウム金属、水酸化リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、ヨウ化リチウム、硝酸リチウム、シュウ酸リチウム、アルキルリチウム等が例示されるが、好ましくは、 500°C 以下の温度で熔融するもの、その中でも、特に硝酸リチウムがより好ましい。

【0074】本発明のマンガン複合酸化物の製造に用いる金属材料は、金属及び／又は金属化合物であれば如何なるものを用いてもよい。例えば、金属、金属の水酸化物、金属の酸化物、金属の炭酸塩、金属の硝酸塩、有機金属錯体等が例示されるが、好ましくは、 500°C 以下の温度で熔融するもの、その中でも、特に金属の硝酸塩

【0075】BET比表面積が $150\text{m}^2/\text{g}$ から $500\text{m}^2/\text{g}$ の γ 型結晶構造を有する二酸化マンガンとリチウム化合物と、Ni, Co, Fe, Crから選ばれる少なくとも1種類以上の金属材料の混合方法は、特に制限されるものではなく、固相及び／または液相で混合を行えばよい。例えば、上記原料の粉末を、乾式及び／または湿式で混合する方法や、リチウム化合物と金属材料を溶解及び／又は懸濁した溶液中にBET比表面積が $150\text{m}^2/\text{g}$ から $500\text{m}^2/\text{g}$ の γ 型結晶構造を有する二酸化マンガンを加えて攪拌することで混合する方法が例示される。BET比表面積が $150\text{m}^2/\text{g}$ から $500\text{m}^2/\text{g}$ の γ 型結晶構造を有する二酸化マンガンとリチウム化合物と、Ni, Co, Fe, Crから選ばれる少なくとも1種類以上の金属材料の混合物を焼成するマンガン複合酸化物の焼成方法は、特に制限されるものではないが、焼成を、大気中及び／または酸素中で 500°C 以下の温度で第1の熱処理を行った後に、 500°C を越える温度以上 850°C 以下の温度で第2の熱処理を行うことが好ましい。

【0076】本発明者らの検討によれば、 500°C を境界にして、低温側では複合化反応が進み、高温側ではスピネル構造の発達が起こる。従って、始めに第1の熱処理で十分に複合化反応を進めた後に、第2の熱処理で結晶成長反応を行うことで、より組成が均一でスピネル構

* 造の発達したマンガン複合酸化物が合成できる。さらに、第1の熱処理を大気中及び／または酸素中で行うことで、複合化反応がより促進される。

【0077】なお、第2の熱処理が 850°C を越える温度では、粒子成長やマンガンの還元反応が起こりやすくなることから、 850°C 以下で行うことが好ましい。

10 【0078】なお、焼成時間に関しては特に制限されるものではないが、第1の熱処理及び第2の熱処理とも10時間以上が好ましい。

【0079】本発明のリチウム二次電池の負極としては、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムを吸蔵放出可能な化合物を用いることができる。リチウム合金としては、例えばリチウム/スズ合金、リチウム/アルミニウム合金、リチウム/鉛合金等が例示される。また、リチウムを吸蔵放出可能な化合物としては、グラファイトや黒鉛等の炭素質材料や、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等の酸化鉄、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 等の酸化コバルト等の酸化物が例示される。

【0080】また、本発明のリチウム二次電池の電解質は、特に制限されないが、例えば、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル等のカーボネート類や、スルホラン、ジメチルスルホキシド等のスルホラン類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類、ジメトキシエタン等のエーテル類の少なくとも1種類以上の有機溶媒中に、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等のリチウム塩の少なくとも1種類以上を溶解したものや、無機系及び有機系のリチウムイオン導電性の固体電解質等を用いることができる。本発明で得られたマンガン複合酸化物正極活物質に用いて、図1に示す電池を構成した。

【0081】図中において、1：正極用リード線、2：正極集電用メッシュ、3：正極、4：セパレータ、5：負極、6：負極集電用メッシュ、7：負極用リード線、8：容器、を示す。

【0082】以下に、本発明の具体例として実施例を示すが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0083】

【実施例】なお、本発明の実施例及び比較例におけるX線回折測定、粒子構造の観察、及び比表面積の測定は、以下の方法で行った。

【0084】

X線回折測定	：測定機種	マックスサイエンス社製 MXP 3
	照射X線	Cu K α 線
	測定モード	ステップスキャン
	スキャン条件	2 θ として 0.04°
	計測時間	5秒

測定範囲
粒子構造の観察：測定機種
加速電圧
表面積測定：測定機種
測定方法

2θとして10°から70°
走査型電子顕微鏡
日本電子 JSM-T220A
15KV
BET法比表面積測定装置
窒素ガス気流中（流速：毎分15ミリリットル）で40分間250℃で処理した後、自動表面積測定装置（柴田科学器械工業株式会社製 ASA-2000）で測定した。

【0085】また、結晶軸の長さは、各化合物のX線回折測定データから、WPPD法（Whole-Powder-Pattern Decomposition Method）によって、決定した。

【0086】さらに、組成分析はICP発光分析法で測定した。

【0087】【マンガン複合酸化物の製造】

実施例1

（ $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ の製造）実施例1として、 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ を、以下の方法により製造した。硫酸マンガン（25g/リットル、硫酸を150g/リットルの濃度で含む水溶液中で、陽極にPt板を用いて、50A/dm² の電流密度で電解することによって、粒子状の電解二酸化マンガンを得た。この電解二酸化マンガンは、分析の結果、BET比表面積190m²/g、粒子径1μm以下、γ型の結晶構造を持つ二酸化*

10*マンガンであった。

【0088】次に、この二酸化マンガンと、硝酸リチウム（試薬特級）と、硝酸コバルト6水和物（試薬特級）をモル比でLi:Mn:Coが1:1.9:0.1になるように混合した後、大気中で450℃の温度で24時間、焼成した。

【0089】次に、これを室温まで降温した後、乳鉢で粉碎、混合した後、大気中で650℃の温度で24時間、焼成した。

【0090】得られた化合物のX線回折パターンを図2に、粒子構造の観察結果を図3に、化学分析結果、結晶軸の長さ、及びBET比表面積の測定結果を表1に示した。

【0091】

【表1】

	化学組成	a 軸の長さ (ナノメートル)	BET比表面積 (m ² /g)	容量維持率 (%)
実施例1	$\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	8.227	8.5	95
実施例2	$\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$	8.219	9.0	98
実施例3	$\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	8.235	8.3	96
実施例4	$\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$	8.238	7.8 --	95
実施例5	$\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$	8.237	8.2	96
比較例1	$\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$	8.222	0.6	90

【0092】解析の結果、得られた化合物は、5μm以下の粒から構成され、結晶軸の長さが8.227オングストローム、BET比表面積8.5m²/gの、 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ で表されるスピネル構造のマンガン複合酸化物であることが分った。

【0093】実施例2

（ $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ の製造）実施例2として、モル比でLi:Mn:Coが1:1.8:0.2になる 50

ように混合した以外は、実施例1と同様にして製造を行った。

【0094】解析の結果、得られた化合物は、5μm以下の粒子からなる、スピネル構造のマンガン複合酸化物であった。

【0095】化学分析結果、結晶軸の長さ、及びBET比表面積の測定結果を表1に示した。

【0096】実施例3

($\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_4$ の製造) 実施例3として、 $\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_4$ を、以下の方法により製造した。実施例1で製造した二酸化マンガんと、硝酸リチウム(試薬特級)と、硝酸ニッケル6水和物(試薬特級)をモル比で $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}$ が $1:1.9:0.1$ になるように混合した後、大気中で 450°C の温度で24時間、焼成した。

【0097】次に、これを室温まで降温した後に、乳鉢で粉碎、混合した後、大気中で 650°C の温度で24時間、焼成した。

【0098】解析の結果、得られた化合物は、 $5\mu\text{m}$ の粒子からなり、結晶軸の長さが 8.235 オングストローム、BET比表面積 $8.3\text{m}^2/\text{g}$ の、 $\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_4$ で表されるスピネル構造のマンガン複合酸化物であることが分った。化学分析結果、結晶軸の長さ、及びBET比表面積の測定結果を表1に示した。

【0099】実施例4

($\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_4$ の製造) 実施例4として、 $\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_4$ を、以下の方法により製造した。実施例1で製造した二酸化マンガんと、硝酸リチウム(試薬特級)と、硝酸鉄の9水和物(試薬特級)をモル比で $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Fe}$ が $1:1.9:0.1$ になるように混合した後、大気中で 450°C の温度で24時間、焼成した。

【0100】次に、これを室温まで降温した後に、乳鉢で粉碎、混合した後、大気中で 850°C の温度で24時間、焼成した。

【0101】解析の結果、得られた化合物は、 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子からなり、結晶軸の長さが 8.238 オングストローム、BET比表面積 $7.8\text{m}^2/\text{g}$ の、 $\text{LiFe}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_4$ で表される、スピネル構造のマンガン複合酸化物であることが分った。

【0102】化学分析結果、結晶軸の長さ、及びBET比表面積の測定結果を表1に示した。

【0103】実施例5

($\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_4$ の製造) 実施例5として、 $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_4$ を、以下の方法により製造した。実施例1で製造した二酸化マンガんと、硝酸リチウム(試薬特級)と、硝酸クロムの9水和物(試薬特級)をモル比で $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Cr}$ が $1:1.8:0.2$ になるように混合した後、大気中で 450°C の温度で24時間、焼成した。

【0104】次に、これを室温まで降温した後に、乳鉢で粉碎、混合した後、大気中で 850°C の温度で24時間、焼成した。

【0105】解析の結果、得られた化合物は、 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子からなり、結晶軸の長さが 8.237 オングストローム、BET比表面積 $8.2\text{m}^2/\text{g}$ の、 $\text{LiCr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_4$ で表されるスピネル構造のマンガン複合酸化物であることが分った。

【0106】化学分析結果、結晶軸の長さ、及びBET比表面積の測定結果を表1に示した。

【0107】比較例1

($\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_4$ の製造) 比較例1として、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_4$ を、以下の方法により製造した。炭酸リチウム(試薬特級)と、 Mn_2O_3 (四三酸化マンガノ：試薬特級)と塩基性炭酸コバルト(試薬特級)をモル比で $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Co}$ が $1:1.8:0.2$ になるように混合した後、大気中で 900°C の温度で10時間、焼成した。得られた化合物のX線回折パターンを図2に、粒子構造の観察結果を図4に、化学分析結果、結晶軸の長さ、及びBET比表面積の測定結果を表1に示した。解析の結果、得られた化合物は、一辺の長さが $1\mu\text{m}$ 以上の正八面体針状粒子からなり、結晶軸の長さが 8.222 オングストローム、の $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_4$ で表されるスピネル構造のマンガン複合酸化物であることが分ったが、BET比表面積は $0.6\text{m}^2/\text{g}$ であった。

【0108】[電池の構成] 実施例1から5、及び比較例1で製造したマンガン複合酸化物を、導電剤のポリテトラフルオロエチレンとアセチレンブラックとの混合物(商品名：TAB-2)を、重量比で2:1の割合で混合した。混合物の 75mg を $1\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で、 $20\text{mm}\phi$ のメッシュ(SUS 316)上にペレット状に成型した後、 200°C で5時間、減圧乾燥処理を行った。

【0109】これを、図1の3の正極に用いて、図1の5の負極にはリチウム箔(厚さ 0.2mm)から切り抜いたリチウム片を用いて、電解液にはプロピレンカーボネートに過塩素酸リチウムを $1\text{mol}/\text{dm}^3$ の濃度で溶解したものを図1の4のセパレータに含浸させて、断面積 2.5cm^2 の図1に示した電池を構成した。

【0110】[電池性能の評価] 上記方法で作成した電池を用いて、 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ の一定電流で、電池電圧が 4.5V から 3.5V の間で充放電を繰り返した。

【0111】-1サイクル目の放電容量に対する50サイクル目の放電容量の割合、即ち容量維持率を、表1に示した。

【0112】実施例1から5で製造したマンガン複合酸化物は、いずれも95%以上の高い維持率を示したが、比較例1で製造したマンガン複合酸化物は、90%であった。結果を表1に示す。

【0113】

【発明の効果】以上述べてきたとおり、本願発明のマンガン複合酸化物は、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子からなり、BET比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、結晶構造がスピネル型の、化学式 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (式中MはNi, Co, Fe, Crから選ばれる少なくとも1種類以上であり、 $0.0 < x \leq 0.5$)で表される新規なマンガン複合酸化物であり、その新規なマンガン複合酸化物を正

極に使用すると、従来にはない、サイクル特性の優れたマンガン系リチウム二次電池が構成できる。

【0114】リチウム二次電池正極活物質に適用可能なマンガン系正極材料を見いだしたことは、産業上有益な知見である。

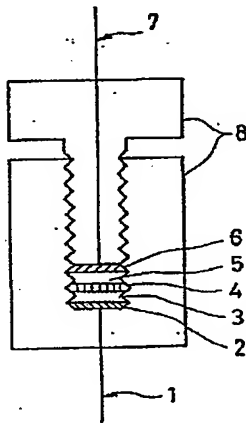
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例及び比較例で構成した電池の実施態様を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極リード線
- 2 正極集電用メッシュ
- 3 正極

【図1】



* 4 セパレータ

5 負極

6 負極集電用メッシュ

7 負極用リード線

8 容器

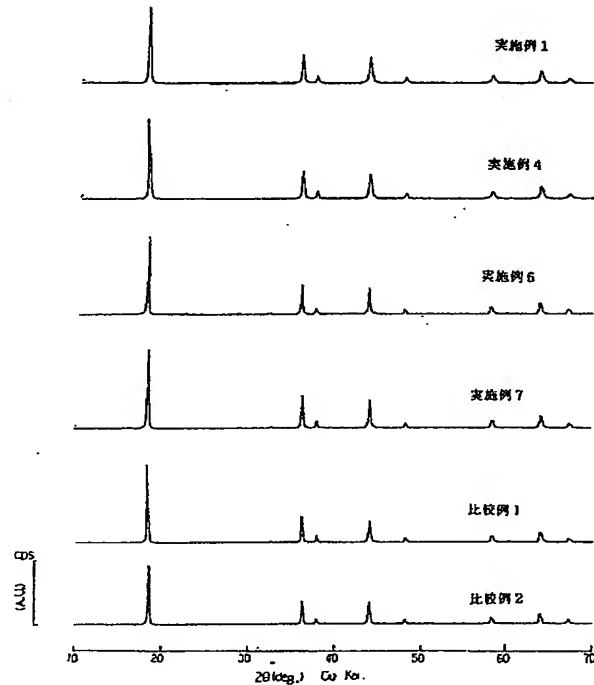
【図2】実施例1、比較例1で製造したマンガン複合酸化物の、X線回折図を示す図である。

【図3】実施例1で製造したマンガン複合酸化物の粒子構造を示す写真である。

10 【図4】比較例1で製造したマンガン複合酸化物の粒子構造を示す写真である。

*

【図2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

H O 1 M 4/58
10/36
10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H O 1 M 4/58
 10/36
 10/40

技術表示箇所